

RECOVERY OF METHACRYLIC ACID

Publication number: JP55127340

Publication date: 1980-10-02

Inventor: BURUUSU UOOREN BENJIYAMIN

Applicant: HALCON INTERNATIONAL INC

Classification:

- **International:** C07C57/07; C07C51/00; C07C51/50; C07C57/055;
C07C67/00; C07C51/00; C07C51/42; C07C57/00;
C07C67/00; (IPC1-7): C07C57/07

- **European:** C07C51/50

Application number: JP19800033326 19800315

Priority number(s): US19790020562 19790315

Also published as:

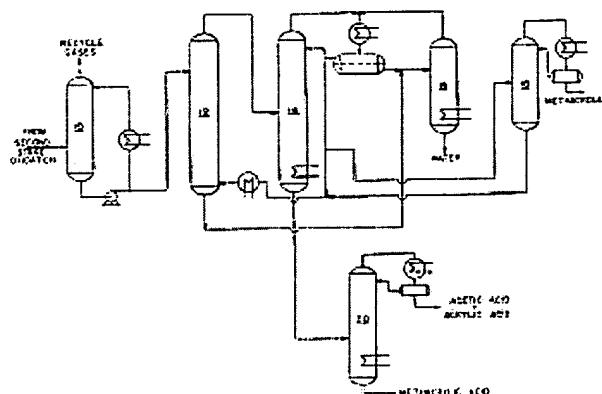
US4260821 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP55127340

Abstract of corresponding document: **US4260821**

The presence of solid polymer in distillation columns and their associated reboilers used for the recovery of methacrylic and acetic acids produced by the oxidation of methacrolein may be minimized by the use of inhibitors and introduction of molecular oxygen at a rate above a predetermined threshold value, which is a function of the operating temperature of the equipment. For a given temperature, the amount of solids has been found to be greatly increased below the threshold value of oxygen, while above the threshold value, the rate of appearance of solids has been found to be minimized and further increases in oxygen rate have only a minimal effect. At a typical operation temperature of 120 DEG C., the threshold value of about 0.1 SLH O₂/100 gm of liquid. A gas containing a relatively high concentration of oxygen is preferred.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—127340

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 57/07

識別記号

庁内整理番号
7457—4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ メタクリル酸の回収法

一州07410フェアローン・フェア
アローンアベニュー11—06番

⑯ 特 願 昭55—33326

⑰ 出 願 人 ハルコン・リサーチ・アンド・
デベロップメント・コーポレー
ション

⑱ 出 願 昭55(1980)3月15日

優先権主張 ⑲ 1979年3月15日 ⑳ 米国(US)

㉑ 20562

アメリカ合衆国ニューヨーク州
10016 ニューヨーク市パークア
ベニュー2番

㉒ 発 明 者 ブルース・ウオーレン・ベンジ
ヤミン

アメリカ合衆国ニュージャージー

㉓ 代 理 人 弁理士 秋沢政光 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

メタクリル酸の回収法

2. 特許請求の範囲

(1) メタクロレインを分子状態系で触媒の存在下気相酸化することによつてメタクリル酸を製造し、酸化反応槽からの流出物を粗製メタクリル酸溶液中急冷凝縮させ、メタクリル酸を溶媒抽出し、粗製メタクリル酸溶液から該溶媒を蒸留し、該粗製溶液からメタクリル酸を精製することによつて該メタクリル酸を回収する方法において、粗製メタクリル酸の蒸留精製を有効量の抑制剤の存在下実施し、液状メタクリル酸含有溶液に分子状態系を、液体の単位量あたり、それ以上の供給率では蒸留精製の作業温度で固体の出現率に有意的な低下を起さない酸量の供給率である限界値以上の供給率で供給することによる改良法。

(2) 分子状態系が酸量濃度50モル%のガスとして該溶液に導入され、該限界値が該液体100gあたりO₂が約0.18LH(0.18LHO₂/100g)

である特許請求の範囲第1項に於ける方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般にメタクロレインの気相酸化によつて生成するメタクリル酸の回収中に固体の出現をできるだけ少なくすることに関する。このように固体は蒸留設備にひどいよごれおよび(または)つまりを生じることがある。酸化反応槽流出物を急冷し、ゆいて溶媒抽出することによつてメタクリル酸を回収する方法は出願人に係る同日提出の別出願に記載されている。抽出工程に使用される溶媒は、引續いてメタクロレインおよび酢酸を反応副生成物および未反応メタクロレインから蒸留分離に著しい障害となる汚れおよび(または)つまりをできるだけ少なくする上で最も重要であることがわかつた。

メタクリル酸またはそのエステルであるメタクリル酸メチルの重合を防止するために、一般に抑制剤が必要なることは以前から知られていた。たとえ米国特許第2,143,941号明細書はヒドロキノンその他の物質が脂肪酸不飽和カルボン酸、そ

これらのエステルおよび誘導体の重合を抑制するため
の既知の抑制剤であることを記載している。同
特許明細書は、ヒドロキノンを使用するときを得
られる結果に比較して改良された結果を得るため
に無水ハロゲン化金属を使用することに関する。

メタクリル酸、メタクリル酸メチルおよびこれ
らに関連する有機不飽和化合物の工業的な重要性
を考慮して、重合機構および酸素との交互作用を含
む抑制剤の効果に関してかなりの注意がされている。
多くの科学出版物はメタクリル酸およびメタ
クリル酸エステルの重合を論説している（たとえ
ば Mayo & Miller, Journal of the Amer-
ican Chemical Society, Vol. 80, 2493 (1958),
Oaldwell & Ihrig, Journal of the
American Chemical Society, Vol. 84, 2878
(1962) および Boguslavskaya, Khim. Prom.,
Vol. 43 (10), 749 (1967)。さらにまた、Inte-
science Publishers の the Encyclope-
dia of Polymer Science and Technol-
ogy (1965) の Antioxidants, Inhibitors

and Retardation および Free Radical P-
olymerisation という題名の議論に述べられて
いる）。

ヒドロキノンおよび類似の抑制剤は酸化防止剤
に分類されることがあり、酸素が存在しない場合
の重合抑制剤として有用でないことがわかつてい
る（米国特許第 4,010,082 号明細書参照）。他
方酸素そのものは通常ヒドロキノンのような抑制
剤とともに使用されるが、ある研究者はこれを 1
種の抑制剤と考えている。この点に関して米国特
許第 2,373,464 号明細書を参照すると、メタク
リル酸エステルを製造する方法で、酸素がヒドロ
キノンまたはピロガロールの存在下で加えられる
ことが記載されている。酸素の好ましい量は連続
処理法はモノマー 100g に対して空気 0.0624
~ 62.4g (0.01 ~ 101g/lb) (モノマー
100g に対して酸素 0.012 ~ 12g)、回分
法の場合にはモノマー 100g あたり空気 0.0062
~ 62.4g (0.001 ~ 101g/lb) (モノマ
ー 100g に対して酸素 0.0012 ~ 12g) で

ある。

ヒドロキノンおよびその他のフェノール系抑制
剤が重合抑制剤として作用する機構は広く研究さ
れている。ある研究者はヒドロキノンがベンゾキ
ノンまたはセミヒドロキノンに変換され、これが
重合鎖の生長を終結させるように作用することを
提案している。米国特許第 3,816,267 号明細書
は、空気との接触によつてヒドロキノンがベンゾ
キノンに酸化されると異常な結果を生じ、キノン
とエノール誘導体との混合物を使用することによ
つて、アクリル酸エステルの向上され、さらに予想
し得る抑制が得られることを記載している。

また酸素が過酸化物を作るために遊離ラジカル
と結合することによつて、重合物の生成をおくら
せることが主張されている。もし酸素が補給され
ないと、完全に消費されてしまいまでモノマーと
の反応によつて消費され、その後通常の重合機
構によつて支配されるようになる。どの場合でも
この技術は、ヒドロキノンまたは類似の抑制剤と
酸素との間に相互作用があり、この相互作用によ

つてメタクリル酸またはメタクリル酸メチルの重
合が最低になることを教示する。

重合抑制剤に使用する種々の抑制剤が提案されて
いる。これらの中で特に関連性のある記載は三菱
レーヨン(株)に係るブラジル特許出願第 74-
02808 号明細書にあり、P-フェニレンジアミ
ンおよびその誘導体を使用するとき、ヒドロキノ
ンその他の周知の抑制剤を使用するときと比較し
て結果の向上が示されている。抽出物は気相に導
入され、あるいは塔底で液体中にバンプされる
酸素または空気を蒸留塔の蒸気量を基準にして、
0.01 容増多使用することを記載している。

メタクロレインの酸化による工業規模のメタク
リル酸の製造において、メタクリル酸および酢酸
を抽出するために用いられる所蔵の適正選択によ
つて、メタクリル酸および酢酸の回収のための後
続の蒸留で固体として出現する重合物その他の高
沸点物質の量をかなりの程度に低下させることが
できる。しかしながら、メタクリル酸の損失およ
びメタクリル酸および酢酸を回収するのに使用され

る蒸留設備中に固体が出現することによつて生じる運転上の弊点をできるだけ少なくするために、さらに改良が望ましい。これから説明しようとする本発明は、このような弊点をできるだけ少なくするために抑制剤および酸素の最適使用に関連する。

メタクロレインの酸化によつて生成するメタクリル酸の回収中に重合物および(または)その他の高沸点物質が固体となつて出現することは、ヒドロキノンその他のような既知の抑制剤および空気または空気と酸素との混合物の形で分子状酸素を限界値以上の供給率で導入することによつて最低にすることができる。この限界値はそれ以上の供給率では固体の出現率の有意的な低下が起らない酸素の供給率として定義される。この限界値は主として固体重合物の出現が予期される沸騰液体の温度によつて左右される。約120℃の運転温度でこの限界値は液体100gあたりのO₂のSLHが約0.1となる。限界値以上の量の酸素を使用することもできるが、定義からわかるように不必要

であり、他方酸素供給率を限界値以下に低下させると、固体の出現する量が急激に増加する。酸素含有ガスバブルを沸騰液体と接触させると酸素の限界値で十分に運転することができる。従つて、酸素を比較的低温で含有するガスを使用することが望ましい。

メタクリル酸の回収中に重合物その他の高沸点物質による回収設備の汚れおよび(または)つまりをできるだけ少なくすることはメタクリル酸の製造法を工業化するとき重要である。この取扱い困難な汚れを生じる化合物の性質はメタクリル酸を製造する方法によつて決定されるので、次の簡単な説明によつて、イソブチルおよび(または)1-ブチルアルコールをメタクリル酸に変換し、本発明が特別に応用される回収工程の原料を供給する2段法を概説する。

原料であるイソブチレンおよび(または)1-ブチルアルコールは分子状酸素とともに、適当な触媒たとえば米国特許第4,087,382号明細書に記載の触媒の存在下メタクロレインに変換する場

合化反応に導入される。典型的にいつて、多量の水蒸気および不活性ガスが反応器内に存在するが、必ずしもわざわざ加えなくてもよい。酸素は酸素を供給するとき一緒に入ってくる。この場合に酸化反応で酸素を消費に保つために、酸素ガスをバージする必要がある。水は酸化反応で生成するが、さらに多量の水蒸気を必要とし、直接スチームを加えない場合には、目的生成物を除去してから、反応ガス循環流の水分含有量を調節することによつて、水を間接的に加えることもできる。典型的な反応は約330~500℃および約14kg/cm²までの圧力で実施される。反応は著しい発熱反応であるので、多くの場合触媒を小口径管の内部に入れ、管の外側に冷却水を循環させることによつて反応熱を除去する。

第1段反応器の流出物を水によるスクラビングまたは米国特許第4,092,132号明細書に記載のような酢酸による吸収のような別の方法によつて処理してメタクロレインを分離してから、残りのガスを第2段反応器に循環させて、未反応イソブ

チレンがある場合にはこれをさらに変換し、また前述の如く反応混合物に水蒸気および酸素を供給することもできる。

回収されたメタクロレインは第2段反応器に供給され、ここでメタクロレインは、通常第1段反応の触媒とことなる組成の単金属酸化物混合物よりなる触媒上を典型的にいつて270~450℃の温度および約7kg/cm²までの圧力で、かなりの量の水蒸気および酸素の存在下分子状酸素でメタクリル酸に酸化される。スチームおよび不活性ガスを直接導入することに関して前述したことはこの第2段反応にもあてはまる。

第2段酸化反応流出物からメタクリル酸を回収し、本図に示すように精製する。酢酸もメタクリル酸とともに回収され、この方法の有用な副生成物として分離することができる。本発明を特に使用する回収法は冷却塔10で反応器流出ガスを冷却凝縮することから始まる。適当な触媒を使用する精製メタクリル酸の抽出は抽出塔12で実施される。メタクリル酸の精製は回収塔14におけ

る蒸留によつて酢酸を含む粗製メタクリル酸を精製から分離し、精製を抽出工程へ循環させることを含む。分離塔20で、粗製メタクリル酸は製品である純メタクリル酸および主成分として酢酸およびアクリル酸を含有する副生成物流に分離される。酢酸の精製は、引続く蒸留（図示せず）で実施することができる。

反応液流出物中の大部分の水は精製抽出中に排除されるが、ある量の水は精製回収塔14に搬入され、その塔頂設備中で精製から分離される。抽出塔12および回収塔14の塔頂から出る水は一緒にされ、ストリップング塔16で溶解している精製をストリップングしてから排棄され、一方回収された精製は精製回収塔14の塔頂設備へ返送される。未反応メタクロレインの一部が精製中に蓄積される傾向があり、精製の一部を蒸留してメタクロレインを回収することは一般的に経済的に有益である。このような回収塔18を図1図に図示する。

蒸留塔、特にそれらのリボイラの汚れおよび（

11

沸点成分に関係すると思われる、このことは前述の2段階法によつて製造され、メタクリル酸20.5重量、酢酸4.1重量、アクリル酸0.2重量、メタクロレイン1.4重量および抑制剤としてのヒドロキノン540~1000 ppmを含有する粗製メタクリル酸を使用して得られた次の実験結果によつて示される。粗製メタクリル酸の一部を真空フラッシュ蒸留して粗製メタクリル酸の95%を含有する塔頂液と5%を含有する塔底液とに分け、塔底留分にもとの粗製メタクリル酸の組成に近似するのに十分な量の純メタクリル酸、酢酸およびアクリル酸で希釈した。粗製酸、フラッシュ蒸留した塔頂液およびフラッシュ蒸留した塔底留分を再構成した液体をそれぞれ、密着中の5%酸素の形で、毎100gあたり酸素0.078LH（標準温度/時、std. liters per hour）を液体中にバブルしながら、120℃で1時間保持し、この保持期間中に生成する固体をろ別して真空乾燥してから測定した。

13

特開昭55-127340(4)

または）つまりメタクリル酸および酢酸を比較的に多量に含有する精製を処理するときに共通して起る問題である。汚染物質の本質は充分に知られていないが、通常の抑制剤、特にヒドロキノンを使用することによつて、装置の重大な汚れを防止するために必要とことが判明している予定された限界値以上の供給率で酸素の注入を組合せて使用するときだけ、汚れが著しく低下することが判明した。

本発明に関連して使用できる抑制剤には芳香族フェノール、芳香族アミンおよびキノンのようなこの分野の技術で既知のものがある。ヒドロキノン、デュボンからA-30という商品名ならびにIOI United States, IncよりTopanol A-という商品名で市販されている2,4-ジノチル-6-ニプロチルフェノールが有用であることが判明した。抑制剤の量は一般に技術的に知られている量と同じくらいであり、典型的な量は重量基準で100~1000 ppmである。

装置の汚れは粗製メタクリル酸中に存在する高

12

表1

被験液体	固形物、%
粗製メタクリル酸	4.6
フラッシュ蒸留の塔頂留分として得られる95%粗製メタクリル酸	0.03
フラッシュ蒸留の塔底留分として得られる5%粗製メタクリル酸に純粋な各成分を添加したもの	5.2

前述の結果は粗製メタクリル酸の最高沸点フラクションは実質的に全量の固体源であることを示す。粗製酸の5%に相当する塔底フラクションを希釈に使用された純粋な酸に前述の実験で使用されているような抑制剤および酸素の存在下で加熱するとき、非常に少量の固体しか生成しないことが知られ、有意的に結果に影響を及ぼさないとと思われる。従つてイソブチレンおよび（または）ニプロチルアルコールの2段階法によるメタクリル酸を製造する方法は固体生成を生じ、また粗製メタクリル酸の最も重い5%の留分中に特に見出さ

14

れる副生成物を生成する。本発明の方法はメタクリル酸および酢酸を回収するために使用される蒸留塔をこの種の固体によつて汚されるのをできるだけ少なくすることを目的としている。

試験は、ある特定の液体に対して、抑制剤が存在する場合でも固体の生成をできるだけ少なくするために使用しなければならない酸量の最低限界供給率が存在することを示している。この限界値は気液がよく接触する場所の温度の関数である。しかしながら、実際に使用される酸量の量は気液接触の効率によつて影響されるように思われる。たとえば50容積多のように比較的が高濃度の酸量を含有するガスを使用すると、酸量以外のガスの導入量を制限することによつて別の製造上の利点も得られるが、弊に起り得る不十分な混合をおぼやうために好ましい。約120℃の典型的な運転温度で、この限界値が約1000ppmに対して酸量約0.1 SLHであることがわかった。

固体の生成をできるだけ少なくするために酸量を導入することを支配する基礎原理は完全にわか

つてはいないが、酸量の所要限界値が蒸気ではなく存在する液体の量に関連するという知見が重要であると思われる。従来技術はしばしば存在する蒸気量に対する酸量の使用量に関する概念を記載しており、この技術分野の専門家は酸量が存在する液体と接触することが重要でないと思惟するかもしれない。しかしながら本明細書のデータが示すように、単位量の液体中を流れる酸量と固体の生成量との間には相関関係が存在し得るのである。大部分の酸量が未反応液体を通ることが観察されているので、ガス中の酸量の臨界的な濃度の酸量が少量の酸量を液体に供給するのに必要であるという推測も成立し得る。この説明は従来技術の記載とも矛盾しない。しかしながら、後述することになつていくデータはその反対に汚れを形成する固体の生成と、液体の単位量に対して液体を通る酸量の濃度には関係なく酸量の量との間にある関係があることを示している。

抑制しようとしている反応が温度によつて変化するとと思われるので、ある特定量の液体に対して

重合を抑制するのに必要な酸量の量が特定の温度に対して一定であると仮定するとき、この知見は液体に対する酸量の供給における拡散が限定されている結果として解釈することができる。酸量の拡散速度がガスバブル中の酸量濃度に正比例し、ガスバブルの気泡の大きさやかきまぜ度のような他の要因の関数であることは理論的にも(Levich, Physico-Chemical Hydrodynamics, Prentice Hall, 1962 参照)また実験的にも(Chemical Engineer's Handbook, McGraw Hill, 4th Ed., 1963 参照)示されている。もしほかの要因が一定ならば、単一ガスバブルから液体中に吸収される酸量の量はそのバブル中の酸量濃度によつて変動し、従つて液体中に吸収される酸量の全量は特定容積の液体に分散させる酸量の全量によつて決定され、系に導入されるバブルの全数に依存すべきはずである。かきまぜ程度その他の要因はバブルの気泡の大きさの分布に影響するので、分散させるガスバブルから液体中へ拡散する全酸量量が、データは研究中の系における主役

因であることを示しているが、分散される全酸量の関数の唯一の要因ではないことがわかる。

第Ⅱ表のデータは回収装置の汚れとガス中の酸量濃度との相関関係を裏付けていない。これらのデータは、15重量多のメタクリル酸、12重量多の酢酸および1重量多のアクリル酸を含有する一定量の明瞭メタクリル酸を沸点よりわずかに下の温度である約120℃に保ちながら、酸量含有酸量ガスを液に通す回分系で得た値である。ガスの流量および50以下の酸量含有量だけを定数とし、生成固体を液体から別して秤量した。液には約3000 ppmのヒドロキノンおよび約1000 ppmのTopanol Aを加えた。

第1表

100gの液あたり のO ₂ のSLH	蒸気中のO ₂ の モル%	固体生成量 %
0.125	3.8	0.03
0.125	1.5	0.03
0.125	1.5	0.03
0.11	0.2	0.30
0.1	3.8	0.04
0.1	3.8	0.03
0.1	3.8	0.08
0.1	3.8	0.03
0.07	3.8	5.30
0.07	3.8	4.32
0.06	0.2	5.33
0.05	1.5	4.90

この実験に基いて2~3の観察が可能である。

第1にこの系の限界値は液体/100gに対してO₂約0.1 SLHであつて、この限界値以下では固体の生成が非常に急速になる。第二にガス中の酸素濃

度は固体の生成量に無関係である。同一の酸素濃度で固体の高生成率および低生成率が得られていることがわかる。これらの固体の高生成率および低生成率の分野で、酸素の濃度変化はきわめて大きいことが明らかに固体生成量と相関関係が存在しない。最後にこの試験条件で、酸素供給率と固体の生成との間の関係は、高い表面温度のような熱伝達効果、または沸騰液体を使用して実施される試験をあいまいにすると予期される蒸発する液の存在のような質量移動効果によつて影響を受けない。

同様な実験が、前述の実験とほぼ同一の組成を有する粗製メタクリル酸を沸騰させる回分系で実施された。このような系は前述の実験よりもさらに精確に蒸留塔で通過する状況に近似するはずである。しかしながら、恐らく沸騰液体系の質量移動特性を容易に標準化することができないので、固体生成率に有意的なばらつきが生じた。液体の速度、蒸発液体と撥気パツプルとの混合、撥気ガスのパツプル中へ蒸気の逆拡散、局部加熱効果および滞留時間のような現象はすべて結果に再現性

19

20

を与えないように作用する。これらの観点にもかかわらず、前述の如く液体の単位容積を通る酸素の全量に関する限界値を固定することができる。

粗製メタクリル酸液体60gに酸素含有ガスをパツプルさせながらこの液体を絶対圧200~220 mmHgの圧力で約110℃に加熱し、同温度で1時間保持する一連の実験をおこなつた。保持期間が終つてから、液体を約3~6分間で急冷し、ろ過し、ろ塊を真空乾燥することによつて固体量を求めた。粗製メタクリル酸の組成はメタクリル酸80モル%、酢酸2モル%、アクリル酸0.5モル%および他の物質7.5モル%とした。デュポンから市販されているA O-30と呼ばれている抑制剤500 ppmを用いた。加熱によつて生成する固体の量をできるだけ少なくするための酸素の必要量を決定するため、第2図に示すように酸素の供給率を変化して結果をプロットした。この場合の所気ガス中の酸素濃度は液体中をパツプルする酸素の絶対量を同一に保つ場合でも限界値の近くで生成する固体の量に著しい効果を持つた。生

のデータはO₂50モル%を含有するガスはより一貫した結果を与えるので、すなわち酸素の所費量がパツプルされるガス中の酸素濃度が低い場合に可能と思われるよりも正確に予想できると思われるので好ましいことを示している。第2図の曲線によれば、O₂50%を含有するガスを使用する場合に、液体/100gに対して約0.1 SLHの酸素供給率を使用しなければならない。これに反して空気をパツプルさせるときには限界値は液体/100gあたり約0.6 SLHであると思われる。しかしながら実験のデータはばらつき、あるデータは理論的に予期されるように限界値が液体/100gあたり0.1 SLHであることを示している。パツプルさせるガスの速度およびパツプルの大きさの分布のような質量移動パラメータは空気を使用し試験値にパツプルさせるのに都合が悪くなるものと思われる。従つて質量移動特性が改善されれば、空気の限界値も液体/100gあたりO₂約0.1 SLHとなるものと思われる。不活性ガス中の酸素濃度を低くしたガスも使用できるが、さらに好ましくない質

21

22

量移動条件が存在する可能性があるため、バブ
ルさせるガス中の酸素濃度を高くすることが好ま
しいことを経験が示している。酸素含有量の低い
ガスを使用すると、不活性ガスが多くなることに
応じて運転費が高くなる。

回分式実験に基いた前述の結果はメタクリル酸
回収工程の連続運転で確認された。試験は回収塔
のリボイラ中の液体100gあたり O_2 0.2SLH
の注入率で50% O_2 -50% N_2 混合ガスをバブ
ルさせることはもし少なくとも約100~1000
ppmのヒドロキノンが存在するならば、固体を低
濃度に保つ上に適当である。

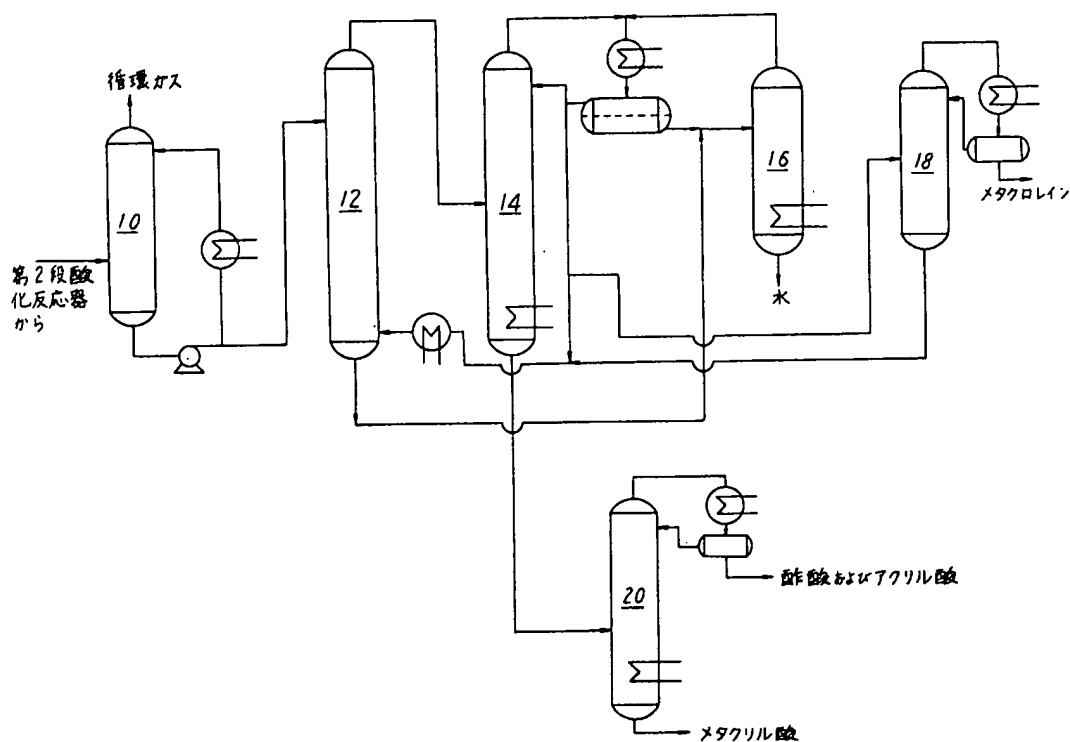
4 図面の簡単な説明

第1図はメタクリル酸および酢酸の回収工程の
流れ図を示す。第2図は酸素濃度、供給率およ
び固体生成の関係を表わすグラフである。第1図
の主要装置を次に示す。

10…冷却塔、12…抽出塔、14…回収塔、
16…ストリッピング塔、18…回収塔、20…
分離塔。

23

第1図



第2図

